

Die Qualität der Fischmehle und ihre
Beurteilung mit Hilfe chemischer Methoden

Hans Döhler

7

1962

Aus dem Institut für Physiologie und Ernährung der Tiere
der Ludwig-Maximilians-Universität München
Direktor: Professor Dr. Dr. Johannes Brüggemann

Die Qualität der Fischmehle und ihre

Beurteilung mit Hilfe chemischer Methoden

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der veterinär-medizinischen Doktorwürde
der Tierärztlichen Fakultät der Ludwig-Maximilians-Universität
München

von
Hans Döhler

München 1962

Gedruckt mit Genehmigung der Tierärztlichen Fakultät
der Universität München

Dekan: Professor Dr. K. Ullrich
Referent: Professor Dr. Dr. J. Brüggemann

Tag der Promotion: 27. Juli 1962



INHALTSÜBERSICHT

	Seite
A. Einleitung	1
B. Literatur	3
1. Die Konzentrationen des Rohproteins und seiner Fraktionen in den Fischmehlen	3
a) Die vorgeschriebenen und üblichen Konzentrationen des Rohproteins in den Produkten des Handels	3
b) Einige in der Literatur beschriebene Methoden zur Bestimmung der Qualität der Fischmehlrohproteine	4
2. Die Bedeutung der Leimeiweißbestimmung für die Qualitätsermittlung von Fischmehlen	6
3. Die Indolbestimmung in Fischmehlen als Indikator für die Fischmehlqualität	6
4. Der Wassergehalt	10
5. Der Fettgehalt	11
a) Fettkonzentration	11
b) Fettqualität	11
6. Der Aschegehalt	12
a) Die Aschekonzentrationen in den verschiedenen Fischmehlen	12
b) Die Gehalte an Tricalciumphosphat in den verschiedenen Fischmehlen	12
c) Die anderen Aschebestandteile	13
7. Weitere den Futterwert von Fischmehl beeinflussende Inhaltsstoffe	14
C. Eigene Untersuchungen	18
1. Bestimmung des Rohproteins	18
2. Bestimmung des verdaulichen Rohproteins	18
3. Bestimmung des Reineiweißes	19
4. Ergebnisse der Untersuchungen auf Rohprotein, verdauliches Rohprotein und Reineiweiß	19

	Seite
5. Die Leim-Eiweiß-Bestimmung	19
a) Die Leim-Eiweiß-Bestimmung nach Striegel	19
b) Ergebnisse der Leim-Eiweiß-Bestimmung	20
6. Chemische Untersuchung reiner Fischgräten	21
7. Die Indolbestimmung	21
a) Indolbestimmungsmethode	21
b) Ergebnisse der Indol-Untersuchungen	22
8. Bestimmung des Wassergehaltes	22
9. Bestimmung des Fettgehaltes	23
10. Bestimmung des Aschegehaltes	24
11. Bestimmung des Phosphorgehaltes	24
a) Die Phosphorsäurebestimmung nach Lorenz	24
b) Die Ergebnisse der Phosphorbestimmungen	27
c) Der Aschegehalt, dessen $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -Anteil u. a. Mineralstoffe	27
12. Asche- und Phosphorbestimmungen in Gräten und Fischmuskeln	27
13. Zusammenfassende Darstellung der eigenen Ergebnisse	28
D. Diskussion	31
E. Zusammenfassung	39
F. Literaturübersicht	40
Lebenslauf	45

A. EINLEITUNG

Fischmehle sind Produkte, die durch besondere Verarbeitungsprozesse aus Fischen bzw. Fischabfällen hergestellt werden und für das Nutzvieh ein wertvolles Kraftfutter darstellen.

Bei der Veräußerung von Fischmehl aller Art muß der Verkäufer gemäß § 4 des Futtermittelgesetzes (FMG) dem Erwerber die Benennung (nach Maßgabe des § 3 FMG) und den Gehalt an wertbestimmenden Bestandteilen schriftlich angeben. Nach § 3 FMG in Verbindung mit § 68 ff. der 2. Verordnung zur Ausführung des Futtermittelgesetzes sind Futtermittel bei Inverkehrbringen ihrer Natur entsprechend zu benennen. § 68 bestimmt: "Soweit gemäß § 11 Absatz 1 FMG für einzelne Futtermittel Begriffsbestimmungen aufgestellt sind, dürfen für diese Futtermittel nur die zugelassenen Benennungen gewählt und diese Benennungen auf andere Futtermittel nicht angewendet werden".

Solche Begriffsbestimmungen für Fischmehl hat der Gesetzgeber in § 52 der genannten Verordnung aufgestellt. Es heißt dort: "Im Verkehr unterscheidet man nach Art der verwendeten Rohstoffe Fischmehl und Heringsmehl. Unter den Fischmehlen kommen vor: Dorschmehl, Fischmehl aus Fischabfällen, Weißfischmehl und andere. Erzeugnisse, die ganz oder überwiegend aus Hering hergestellt werden, sind als Heringsmehl zu benennen. Unter den Begriff "Fischmehl" fallen alle Erzeugnisse, die aus den verschiedensten Fischarten, u. a. auch aus Dorsch bestehen und auch bis zu 50 % Heringe bzw. andere Clupeiden enthalten können". Die Frage, in welchen Fällen für ein Fischmehl der Begriff "Dorschmehl" anzuwenden ist, wird in § 52 der oben erwähnten Begriffsbestimmungen nicht klargestellt. Wenn jedoch der Gesetzgeber als unter Fischmehl vorkommend das Erzeugnis Dorschmehl namentlich aufführt, so kann er darunter nur ein Reinprodukt verstanden haben, da andernfalls die Benennung Fischmehl genügen würde.

Nach einer Entscheidung des ehemaligen Reichsministeriums für Ernährung und Landwirtschaft von 1931 sind als Heringsmehle solche Erzeugnisse anzusehen, die ganz oder überwiegend hergestellt werden aus:

- a) dem eigentlichen Hering (*Clupea harengus*)
- b) solchen Fischen der Heringsfamilie, die dem eigentlichen Hering nahe verwandt sind, wie Pilchard, Sardinen, Sprotten (14)

Es bestehen bei den im Handel befindlichen Fischmehlen große Unterschiede im Gehalt an wertbestimmenden Bestandteilen. Diese Unterschiede sind bedingt durch:

1. Die Verschiedenartigkeit des verarbeiteten Rohmaterials
 - a) Fischart
 - b) Jahreszeitliche Veränderungen im Fischeiweiß (z. B. Laichzeit)
 - c) Frischezustand der verarbeiteten Fische
 - d) Grätengehalt des Rohmaterials
2. Die Verarbeitungsmethoden
3. Die Lagerungsverhältnisse
4. Eventuelle Verfälschungen

Die Schwierigkeiten zur Bestimmung der Qualität von Fischmehlen sind außerordentlich groß, weil der Fütterungswert nicht durch einfache chemische Bestimmungsmethoden ermittelt werden kann. So ist zum Beispiel der Rohprotein-gehalt ausschließlich eine Gehaltsangabe, ohne daß daraus auf den Fütterungs-wert des betreffenden Fischmehls geschlossen werden könnte. Es kann nämlich einerseits die Qualität des an sich hochwertigen Rohproteins durch sekundäre Einflüsse (Lagerung, Verarbeitung) gemindert sein. Andererseits ist es aber auch möglich, daß das Rohprotein von vornherein aus minderwertigen stickstoffhaltigen Verbindungen bestand. So ist ein hoher Gehalt an Gräten-Rohprotein oder eine Verfälschung mit Harnstoff durch eine Rohproteinbestimmung nicht erkennbar, der Fütterungswert wird in diesem Fall aber geringer sein.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, zu untersuchen, ob durch die Anwendung verschiedener chemischer Untersuchungsmethoden Hinweise auf die Qualität, also den Fütterungswert der einzelnen Fischmehle erhalten werden können.

B. LITERATUR

I. Der Rohproteingehalt und seine verschiedenen Fraktionen

1. Die Konzentrationen des Rohproteins und seiner Fraktionen in den Fischmehlen

Die Fischmehle werden wegen ihres hohen Rohproteingehaltes als ein wertvolles Futter für das Nutztvieh betrachtet. Die Qualität eines Fischmehles wird bisher um so besser beurteilt, je höher der Gehalt an Rohprotein ist.

a) Die vorgeschriebenen und üblichen Konzentrationen des Rohproteins in den Produkten des Handels

Nach Kummer und v. Polheim (15) sollen dampfgetrocknetes Dorschmehl von handelsüblicher Beschaffenheit mindestens 60 % (durchschnittlich 62,9 %) und normale Fisch- und Heringsmehle mindestens 55 % (durchschnittlich 57,7 % bzw. 60,4 %) Rohprotein enthalten. Produkte mit einem Rohproteingehalt unter 50 % sind als geringwertig anzusehen.

Die Mindestgehalte an Rohprotein wurden in den Richtlinien der wirtschaftlichen Vereinigung der Fischindustrie Deutschlands vom 26. 1. 1935 folgendenmaßen festgelegt (16):

	%
Dorschmehl, luftgetrocknet	50
Dorschmehl, dampfgetrocknet	60
Fischmehl	55
Heringsmehl (Frischheringsmehl)	55
Heringsmehl (Westlandsmehl)	55
Sardinenmehl	55

Breirem (5) unterscheidet 5 Qualitäten von Heringsmehl:

	Mindestgehalt an Rohprotein in %
1. Salz- und fettarmes Heringsmehl	70
2. Salzarmes Heringsmehl	64
3. Leicht gesalzenes Heringsmehl	61
4. Salzheringsmehl	58
5. Heringsabfallmehl	50

Laut Analysenmaterial von den chemischen Kontrollstationen in Norwegen sind 1947 - 1949 folgende Durchschnittswerte ermittelt worden (Zit. nach 5):

	Rohproteingehalt in %
1. Salz- und fettarmes Heringsmehl	71,3
2. Salzarmes Heringsmehl	66,5
3. Leicht gesalzenes Heringsmehl	64,7
4. Salzheringsmehl	56,5

b) Einige in der Literatur beschriebene Methoden zur Bestimmung der Qualität der Fischmehlrohproteine

Es hat sich im Tierversuch gezeigt, daß die Qualität chemisch-analytisch gleichwertiger Fischmehlrohproteine sehr unterschiedlich sein kann. Folglich ist ein hoher Rohproteingehalt nicht unbedingt als ein Zeichen eines besonders guten Fischmehles anzusehen. Aus diesem Grunde wurde durch Anwendung verschiedener chemischer Laboratoriumsmethoden versucht, Ergebnisse in der Qualitätsbeurteilung von Fischmehlen zu erzielen, die mit denen von biologischen Versuchen vergleichbar sind. Bis heute scheinen aber immer noch die Tierversuche die verlässlichste Methode darzustellen.

Eine der am frühesten entwickelten chemischen Methoden war die des Protein Quality Index (P. Q. I.) (12).

Sie wurde entwickelt aus der Erkenntnis, daß die Rohproteinwerte (N x 6,25) keine Aussage über den Wert der Stickstoffverbindungen für die Fütterung erlauben. Bei der Ermittlung des P. Q. I. wurden folgende Rohproteinfraktionen berücksichtigt:

1. Durch Kupfer fällbarer N x 6,25. Diese Fraktion stellt das Reinprotein dar und nimmt mit dessen wachsender Zersetzung ab.

2. Durch Phosphorwolframsäure fällbarer N x 6,25. Mit diesem Teil werden Peptone, Peptide und Aminosäuren erfaßt, die durch Kupfer nicht gefällt werden.

3. Durch Pepsin nicht verdaulicher N x 6,25. Diese Rohproteinfraktion wird gebildet aus Keratinen, denaturiertem Eiweiß und gewissen unlöslichen Stickstoffverbindungen.

4. In heißem Wasser löslicher N x 6,25. Dieser Rohproteinanteil besteht hauptsächlich aus Gelatine.

Der P. Q. I. wird aus diesen Daten folgendermaßen berechnet:

$$\text{P. Q. I.} = 100 \times \frac{\text{Cu-fällb. N} \times 6,25 - \text{pepsinunverd. N} \times 6,25 - 0,6 \times \text{H}_2\text{O-lösl. N} \times 6,25 + 0,4 \times \text{phosphorwolframsäure-fällbarer N} \times 6,25}{\text{Rohprotein in \%}}$$

Durch diese Methode wird im wesentlichen der Gehalt an verdaulichem Rohprotein in Prozent des Rohproteins ermittelt. Die Ergebnisse dürften mit denen der Bestimmung des verdaulichen Rohproteins (s. Seite 19) übereinstimmen. Die Ermittlung des P. Q. I. gestaltet sich umständlich und ist deshalb für Reihenuntersuchungen von Fischmehlen wenig geeignet.

Mach und Claus (18) haben die Bestimmung des Rohproteins, des Reineiweißes und des unverdaulichen Anteils des Rohproteins empfohlen. Die drei von ihnen angegebenen Verfahren werden auch heute noch, wenn auch in etwas abgewandelter Form, bei den Qualitätsprüfungen durchgeführt.

Von Breirem (5) wird über Verdauungsversuche mit Heringsmehl bei Schafen, Ziegen und Schweinen berichtet: 1915 - 1923 wurden 4 Verdauungsversuche mit salzreichem und salzarmem Heringsmehl an Schafen und Ziegen in der Versuchstation der landwirtschaftlichen Hochschule Norwegens ausgeführt. Bei derartigen Verdauungsversuchen wird bestimmt, wieviel von den betreffenden Nährstoffen verdaut wird (berechnet in % vom Gesamtinhalt).

So fand Breirem folgende Ergebnisse:

	Rohprotein in % d. Trockensubst.	Verd. Rohprotein in % d. Rohproteins
Salzarmes Heringsmehl	70,5	88
Salzhaltiges Heringsmehl	58,9	88
Salz- und fettarmes Heringsmehl	75,3	94 ⁺⁾
" " " "	81,1	95 ⁺⁺⁾

In der amerikanischen Literatur (32) wird von der Möglichkeit berichtet, daß man vom Farb-Adsorptionsvermögen des Proteins im Fischmehl auf die Nahrungsqualität schließen kann. Es wurde aber erst begonnen, eine Technik zu entwickeln. So wird versucht, mit Orange G und Orange II in saurer Lösung und Kongorot und Tetrabromphenol in alkalischer Lösung, Untersuchungen über

⁺⁾ Untersuchungen an Schafen

⁺⁺⁾ " " Schweinen

die Adsorption durch Fischmehle durchzuführen und die Resultate mit denen von Kükenfütterungstests zu vergleichen. Über Ergebnisse wurde noch nicht berichtet.

2. Die Bedeutung der Leim-Eiweiß-Bestimmung für die Qualitätsermittlung von Fischmehlen

Bei der Bestimmung des Rohproteingehaltes in Fischmehlen wird u. a. auch das aus den Fischgräten stammende Leimeiweiß miterfaßt. Diese Fraktion des Rohproteins hat gegenüber dem Eiweiß, das aus dem Fischmuskel stammt, eine andersartige Aminosäurenzusammensetzung und ist in seinem Fütterungswert geringer zu beurteilen.

Das Leimeiweiß enthält nämlich einzelne lebensnotwendige Aminosäuren nur in wesentlich geringeren Konzentrationen. Es liegt der Gehalt an Lysin sowie der aromatischen und schwefelhaltigen Aminosäuren weit unter dem des Fischmuskeleiweißes (2).

Enthält also ein Fischmehl einen hohen Anteil an Leimeiweiß, also einen hohen Grätenanteil, so ist die Qualität für die Fütterung schlechter zu bewerten.

Durch die Leim-Eiweiß-Bestimmung in Fischmehlen kann also jedenfalls zum Teil die Qualität des Fischmehlrohproteins beurteilt werden.

3. Die Indolbestimmung in Fischmehlen als Indikator für die Fischmehlqualität

Bei der Zersetzung des Eiweißes geht ein beträchtlicher Verlust an Nährstoffen vor sich und es entstehen bei diesem Prozeß giftige Abbau- und Umwandlungsprodukte. Solche Eiweißzersetzungsprodukte sind nach Friemann und Overhoff bestimmte Eiweißkörper (Toxalbumine) und Basen (Kadaver-alkaloide, Ptomaine) (8). Menge und Schnelligkeit der Entstehung solcher Fäulnisgifte wechseln je nach der Eiweißart und den Zerfallsbedingungen, wie Art der Erreger, Mitwirkung von Feuchtigkeit, Licht, Luft und Wärme. Je nach dem Grade der Zersetzung und des damit fortschreitenden Abbaues sind die dabei entstehenden giftigen Stoffe noch eiweißartig oder schon einfache Ab- oder Umbauprodukte z. B. Basen. Letztere werden als Leichenalkaloide oder Leichenptomaine bezeichnet.

Neben vielen anderen haben sich insbesondere Brieger, Kijanizin und Selmi (6) eingehend mit der Leichenfäulnis und den dabei entstehenden

Ptomainen beschäftigt. Ihre Ergebnisse können wie folgt zusammengefaßt werden: Die Natur der bei der Leichenfäulnis auftretenden Umwandlungsprodukte ist abhängig von der Dauer der Fäulnis, dem Sauerstoffzutritt und der Temperatur. Bei Abwesenheit von Wasser ist die Bildung der Ptomaine unterbunden. Eine Temperatur von 20 - 30° C wird als optimal für den Fäulnisprozeß angesehen.

Durch die meist sehr energische Reduktionstätigkeit in den zerfallenden Geweben entsteht zuerst Cholin. Bei fortschreitender Fäulnis treten dann die Ptomaine auf: Aus dem Cholin wird Neurin und Trimethylamin gebildet, aus verschiedenen Eiweißbausteinen entstehen Cadaverin, Putrescin, Agmatin, Indol, Phenol und andere, z. T. sehr giftige Abbauprodukte der bakteriellen Zersetzung.

Die Ptomaine gehören zur Gruppe der oft recht kompliziert gebauten Amine. Ihre Struktur sei am Beispiel der einfachsten bzw. niederen Amine aufgezeigt. Diese sind Ammoniakabkömmlinge, in denen ein bis drei H-Atome durch ein aliphatisches oder aromatisches Radikal (Methyl-CH₃- oder Phenyl-C₆H₅-) substituiert sind. Entsprechend werden sie als primäre, sekundäre oder tertiäre Amine bezeichnet.



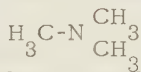
Ammoniak



Methylamin



Dimethylamin



Trimethylamin (charakteristischer Fischgeruch!)

Die Ptomaine sind oft toxikologisch untersucht worden. Es sind eine Reihe von Krankheiten aufgetreten, die auf die giftige Wirkung von Ptomainen zurückgeführt werden:

Bock (3) beschreibt eine Anzahl von Fischvergiftungen beim Menschen, die mit schwerstem toxischem Kollaps einhergingen. In den meisten Fällen traten schon wenige Stunden nach dem Verzehr verdorbener Fische und Fischprodukte bei den Kranken Übelkeit, Schwindelgefühl, Erbrechen, Magen- und Kopfschmerzen auf. Wundram und Schönberg (29) sind der Ansicht, daß die meisten Fischvergiftungen Fäulnisintoxikationen sind. Sie betonen, daß es von entscheidender Bedeutung ist, zu wissen, in welchem Fäulnisgrad sich der Fisch befunden hat. Die Giftigkeit im Fischfleisch soll nicht erst dann auftreten, wenn die Fäulnis im stärksten Grade vorhanden ist, sondern gerade die Anfangsstadien und Mittelstadien der Fäulnis sollen am gefährlichsten sein. Aus dem anfangs auftretenden Cholin können sich giftige Cholinester wie z. B. Acetylcholin bil-

den oder es kann bei Vorliegen oxydativer Bedingungen aus dem Cholin Muskarin entstehen, aus dem sich nach Zerfall (wie auch aus Neurin) Trimethylamin bildet. Im weiteren Fortschreiten der Fäulnis kommt es oft zu einer Entgiftung der schädlichen Amine durch Um- und Abbau.

Es sei in diesem Zusammenhang an die Arbeiten von Markoff (20) erinnert, der besonders auf die Aminbildung in fauligem Fischfleisch infolge Einwirkung von *Bact. fluorescens* und *Bact. proteus* hingewiesen hat. Isaachsen (11) beobachtete in Norwegen Ptomainvergiftungen durch Heringsmehl.

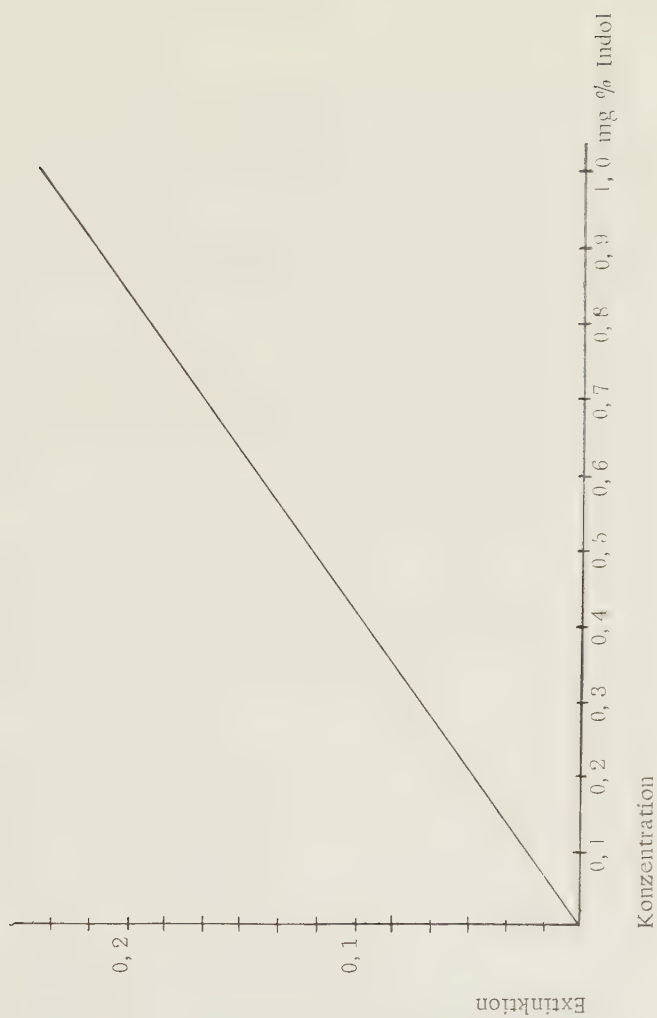
Aus der Augenklinik der Städtischen Krankenanstalten Bremen wird von heftigen Augenreizungen berichtet (8), die bei Löscharbeitern auftraten, die mit der Entladung von Ölheringskuttern beschäftigt waren. Die Schäden wurden auf die Einwirkung der bei eingetretener Fäulnis entstandenen flüchtigen Mono-, Di- und Trimethylamine zurückgeführt. Diese Amine haben eine hohe Wasseraffinität und reichern sich in der Tränenflüssigkeit sehr schnell bis zu einer schädlichen Konzentration an.

Leonhardt (17) berichtet über Fischmehlvergiftungen bei Schweinen und Rindern. Wurst (30) beobachtete in einigen Schweinezuchtbetrieben, in denen Fischmehl verfüttert wurde, Ferkelsterben in größtem Ausmaß. Im Alter von 3 Wochen traten Russ, Magen-Darm-Katarrh, Juckreiz und Aufnahme von Jauche auf. Die Verluste betrugen 43 - 45 %. Veränderungen an der Leber zeigten das Bild einer toxischen Leberdystrophie. Bakteriologische und parasitologische Untersuchungen blieben ohne Befund. Englert, Bauer und Kummer (7) berichten über die Fischmehlkrankheit, die Ende 1950 bei Mastschweinen der Staatl. Versuchsanstalt für Schweinezucht und -haltung in Forchheim bei Karlsruhe bei der Verfütterung eines Dorschmehles auftrat. Schon 3 - 4 Tage nach dem Mastbeginn bildeten sich nässende Ekzeme an Ohren und Augen, dann auch an den Extremitäten und am Schwanz. Das übrige Haarkleid wurde rau und schmutzig. Die Mundschleimhaut war buchtig zerrissen, schmutzig rot gefärbt und auf Druck leicht abziehbar. Der Darm zeigte das Bild einer leichten Enteritis catarrhalis. Leber und Nieren waren unbedeutend geschwollen. Wurde kein Fischmehl mehr gefüttert, so erholten sich die Tiere nach einigen Tagen wieder etwas und zeigten geringgradige Gewichtszunahmen.

Nach Wirth und Diernhofer (28) dürfte die Ursache der Fischmehlkrankheit der Schweine in dem Unvermögen der Leber zu suchen sein, die großen Mengen von Eiweißabbauprodukten, die ihr vom Darm her zuströmen, restlos abzufangen und zu körpereigenem Eiweiß umzubauen. Die Krankheit soll bald abheilen, wenn Fischmehl sofort aus dem Futter weggelassen und Grünfutter,

Eichkurve für die Indolbestimmung

Tafel I



Heu oder Heublumen, Rüben, Kartoffeln und Schlämmkreide (3 % des Gesamtfutters) beigefüttert werden. Nach Wurst (30) können Erkrankungen ohne Beeinträchtigung der Gewichtszunahme der Tiere mit Sicherheit vermieden werden, wenn man Muttersauen nicht mehr als 5 %, Ferkeln 3 % und Läufern von 12 Wochen an höchstens 12 % Fischmehl füttert.

Es muß allerdings zunächst offen bleiben, ob die Beobachtungen der erwähnten Autoren ursächlich mit den genannten Verderbniserscheinungen bei Fischmehlen zusammenhängen. Ranke und Bramstedt (22, 23) zeigten die Möglichkeit eines Frischetestes durch papierelektrophoretische Untersuchungen auf. Sie untersuchten verschiedene See- und Süßwasserfische in frischem und bis zu 40 Tage gelagertem Zustand. Es ergaben sich etwa vom 4. Lagerungstage an Veränderungen im Muster der ninhydrinfärbbaren Fraktionen hinsichtlich ihrer Intensität und Farbe.

Werden Eiweißstoffe der Fäulnis ausgesetzt, so bilden sich aus den einzelnen Aminosäuren charakteristische Umwandlungsprodukte, die zum Nachweis einer eingetretenen Fäulnis herangezogen werden können. Aus den aromatischen Aminosäuren Tyrosin und Phenylalanin entstehen z.B. Phenole, aus dem Tryptophan wird Indol gebildet, das Lysin wird zu Cadaverin, das Arginin zu Putrescin und Agmetin umgewandelt u. a.

Die Bildung des Indols aus Tryptophan erfolgt bei Eiweißfäulnis relativ rasch, es kann also schon in den Anfangsstadien der Fäulnis nachgewiesen werden. Es wurde daher in den weiter unten beschriebenen eigenen Versuchen die Indolbestimmung als Indikator für eine evtl. eingetretene Fäulnis von Fischmehlen herangezogen.

4. Der Wassergehalt

Der Wassergehalt der Fischmehle muß unbedingt Beachtung finden. Bei einem über 12 % liegenden Feuchtigkeitsgehalt gilt die Haltbarkeit der Produkte als gefährdet (4).

Dieser Umstand verdient vor allem bei einer in der wärmeren Jahreszeit länger lagernden Ware erhöhte Aufmerksamkeit. Infolge unzureichender Verpackung und Lagerung kann der Wassergehalt eines Fischmehles beträchtlich zunehmen. Da bei Fischmehlen ungefähr die Hälfte der Substanz aus Rohprotein besteht, wirkt sich die Änderung des Wassergehaltes der Ware auf den Prozentgehalt an Rohprotein stark aus. Deshalb ist nach Ansicht Bollmanns (4) auf jeden Fall bei jeder Fischmehlanalyse eine Wasserbestimmung notwendig,

um das Analysenergebnis vergleichen zu können.

5. Der Fettgehalt

a) Fettkonzentration

Viele Fischmehle werden aus einem Rohmaterial mit einem hohen Fettgehalt mit einem großen Anteil an ungesättigten Fettsäuren bereitet. Obwohl das meiste Fett entfernt wird, bevor der Herstellungsprozeß beginnt, ändert sich der Fettgehalt noch während der Bearbeitung und der Lagerung des Mehles. Nach Almquist und Booth (1) sinkt das durch Petroläther zu extrahierende Fett während einer Lagerungsdauer von 331 Tagen von etwa 6 % auf 1,7 - 2,3 %. Der Äthylätherextrakt sinkt in der gleichen Zeit von 6,4 - 7,1 % auf 2,7 - 2,9 %. Zu hoher Fettgehalt ist aus verschiedenen Gründen unerwünscht:

1. Erhöhte Neigung zur Verderblichkeit

2. Ungünstiger Einfluß auf die Qualität der tierischen Produkte

Nach Breirem (5) ist ein Beigeschmack von Milch und Milchprodukten durch die Verfütterung von Seetierfetten nachgewiesen. Fettreiches Dorschlebermehl in der Nahrung von Milchkühen führte zu einer weichen, ölartigen Butter mit schwachem fischähnlichem Beigeschmack. In von Breirem (5) durchgeführten Versuchen konnte allerdings eine solche ungünstige Wirkung an dem Geschmack von Milch und Butter durch die Verfütterung von Heringsmehl nicht festgestellt werden, wenn mäßige Mengen von Heringsmehl in gut zusammengestellten Futterrationen verwendet wurden.

Der hohe Fettgehalt des Heringsmehles wirkt aber schädlich auf die Qualität des Schweinespecks. Er macht diesen mißfarben und verleiht ihm einen unangenehmen Beigeschmack. Beanstandungen wegen zu hohem Fettgehalt wurden dann ausgesprochen, wenn er bei Dorschmehl 3 %, bei Fischmehl 8 % und bei Heringsmehl 12 % wesentlich überschritten hatte (15).

a) Fettqualität

Ältere Literaturangaben weisen darauf hin, daß vom Gehalt an freien Fettsäuren auf die Qualität des Produktes geschlossen werden könne. Normalerweise sind etwa 5 % des Fettes im Fischmehl freie Fettsäuren, dieser Gehalt kann mit fortgeschrittener Zersetzung bis auf 40 % ansteigen. Es ist aber noch nicht geklärt, ob der Gehalt an freien Fettsäuren als ein Kriterium für die Verderbenheit von Fischmehlen angesehen werden kann. In der amerikanischen Literatur

(13) wird berichtet, daß ein hoher Gehalt an freien Fettsäuren in Tiereiweißkonzentraten bei biologischen Versuchen den Nährwert nicht beeinflusste. Es wurden 10 - 15 % dieses Konzentrates im Futter verabreicht.

6. Der Aschegehalt

a) Die Aschekonzentrationen in den verschiedenen Fischmehlen

Nach Mach und Claus (18) besteht die Rohasche von Fischmehlen, abgesehen von Ausnahmefällen, hauptsächlich aus Tricalciumphosphat, Calciumcarbonat, Kochsalz und Sand. Die Konzentrationen an Rohasche in den einzelnen Fischmehlen sind außerordentlich unterschiedlich. So finden sich bei den Heringsmehlen Konzentrationsangaben, die zwischen 11 % und 29 % liegen. Dorschmehle haben Gehalte von 19 % bis zu 32 %. Die Rohaschekonzentrationen sind unter anderem abhängig von den Ausgangsmaterialien (Fischart, Grätenanteil), der Art der Trocknung (luftgetrocknete Fischmehle haben häufig einen höheren Sandanteil), der Verarbeitung (Grad der Entfettung, Salzzusätze) und dem Beifanganteil.

b) Die Gehalte an Tricalciumphosphat in den verschiedenen Fischmehlen

Wurde ein Fischmehl aus Fischabfällen hergestellt, so ist sein Grätengehalt hoch. Ein Produkt kann auch durch nachträgliche Grätenbeimengung verfälscht worden sein. Nach Kummer und v. Polheim (15) kam ein zu hoher Grätengehalt in früheren Jahren nicht selten vor und wurde auch in letzterer Zeit vereinzelt festgestellt. Dorschmehle, die mehr als zur Hälfte aus Gräten bestanden, wie auch der zu hohe Gehalt an phosphorsaurem Kalk (bis 28,8 %, berechnet aus der Phosphoranalyse) zeigte, wurden beanstandet. Vom Fleisch befreite, lufttrockene Dorschgräten enthalten nach früheren Untersuchungen nicht mehr als 52 - 55 % phosphorsaurer Kalk. Aus einem Gehalt von 28 % phosphorsaurem Kalk kann demnach auf einen Anteil von mehr als 50 % Gräten geschlossen werden. Nach einer Veröffentlichung der Staatl. landw. Versuchs- und Forschungsanstalt Augustenberg (31) enthalten gute Dorschmehle selten mehr als 18 % Tricalciumphosphat. Ein Gehalt an phosphorsaurem Kalk von 20 % darf aber nicht überschritten werden. Gute Fischmehle dürfen nicht mehr als 15 - 16 %, Heringsmehle nicht mehr als 10 - 12 % Tricalciumphosphat enthalten. Da aber phosphorsaurer Kalk für die Tiere auch lebensnotwendig mit der Nahrung zugeführt werden muß, wurden in den Richtlinien der wirtschaftlichen Vereinigung der Fischindustrie Deutschlands vom 26. 1. 1935 Mindestgehalte für phosphorsaurer Kalk festgelegt (16):

	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Dorschmehl, luftgetrocknet	18
Dorschmehl, dampfgetrocknet	18
Fischmehl	15
Heringsmehl (Frischheringsmehl)	8
Heringsmehl (Westlandsmehl)	8
Sardinenmehl	8

c) Die anderen Aschebestandteile

Dadurch, daß die verwendete Rohware häufig zum Zwecke der Konservierung eingesalzen wird, ergeben sich salzreiche Fischmehle. Teilweise wird auch versucht, Fischmehle, die im Frischzustand gelitten haben, durch nachträgliche Behandlung mit Kochsalz, meist in Verbindung mit schärferer Trocknung zu "reparieren" und wieder marktfähig zu machen (15).

Nach Kummer und v. Polheim (14) wurden Dorschmehle mit mehr als 4 %, Fisch- und Heringsmehle mit mehr als 5 % Kochsalz beanstandet (15).

Breirem (5) unterscheidet:

Salzarmes	Heringsmehl mit maximal	4 % Kochsalz
leicht gesalzenes	" " "	7 % "
Salz-	" " "	9 % "
Heringsabfallmehl	" " "	13 % "

Häufig ist das Fischmehl durch einen hohen Sandgehalt verunreinigt. Erzeugnisse mit mehr als 2 % Sand werden beanstandet (14). In Fischmehl wurden zum Teil sehr große Mengen Sand gefunden, so besonders, wenn die Fische z. B. in Indien oder Marokko auf dem Strand getrocknet wurden. Sandgehalte von 10 - 17 % waren dann keine Seltenheit (4).

Nach Seibold (24) werden häufig die Fische vor der Verarbeitung unter Zusatz von Nitrit konserviert. Deshalb ist eine genaue Kenntnis des Nitritgehaltes bei der Beurteilung von Fischmehlen wichtig. Der Autor gibt eine Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Nitrit in Fischmehl an. Für die Höhe des Besatzes mit Beifang gibt der chemisch ermittelte Gehalt an Kalziumkarbonat gute Anhaltspunkte (15). Beifangfreie Fischmehle enthalten nur geringe Mengen von kohlensaurem Kalk. Man nimmt an, daß von dem gefundenen Gehalt an kohlensaurem Kalk nur etwa 2 % von Natur aus vorhanden sind und ein höherer Gehalt einen Zusatz von Beifangmehl (Verfälschung) beweist, soweit Krebs-

tiere und Muscheln mikroskopisch nachgewiesen wurden. Andernfalls wurde ein Zusatz von kohlensaurem Kalk angenommen. Vielfach wurde schon ein Zusatz von Schlemmkreide als erwiesen angegeben. Nach Bollmann (4) hatten bei Untersuchungen 65 % aller Fischmehle mehr als 2 % CaCO_3 , davon 40 % der untersuchten Proben mehr als 5 % CaCO_3 .

7. Weitere den Futterwert von Fischmehl beeinflussende Inhaltsstoffe

Nach den jetzigen Erfahrungen kann keiner der chemisch-analytisch ermittelten Bestandteile in Fischmehl allein als ein Indikator für die Qualität angesehen werden.

Abhängig von den Verarbeitungsbedingungen ist der Vitamingehalt. Es wird berichtet, daß die Konzentrationen von Riboflavin und Vitamin B_{12} benutzt wurden, den Vitamingehalt zu kontrollieren oder einen Wechsel im Vitamingehalt, der auf die Verschiedenheit in der Behandlung zurückzuführen ist, festzustellen. Eine Beziehung zwischen dem Verlust dieser Vitamine und dem pH-Wert, der Zeit und der Temperatur während der Verarbeitung ist aufgezeigt worden (12).

Karrick und Stansby (13) untersuchten bei der Fabrikation von californischem Sardinenmehl dessen Gehalt an Riboflavin, Nikotinsäure und Vitamin B_{12} und die Wirkung der verschiedenen Verarbeitungsmethoden auf den Vitamingehalt. Sie entnahmen Proben von Preßkuchen und Mehl, welches aus dem Preßkuchen hergestellt wurde, aus 3 Betriebsanlagen.

In der Anlage A wurden Sardinen- und Makrelenteile der direkten Feuer Trocknung unterworfen. In der Anlage B wurden ganze Sardinen bei nahezu $121,0^{\circ}\text{C}$ durch indirekte Feuer Trocknung verarbeitet. Die Anlage C stellte eine Lufttrocknungsanlage dar und enthielt Sardinenteile, die bei nahezu $79,0^{\circ}\text{C}$ getrocknet waren. Der Vitamingehalt wurde durch mikrobiologische Testmethoden bestimmt.

Die Untersuchungen führten zu folgenden Erkenntnissen: Bei der Bereitung von Mehl durch direkte oder indirekte Feuer Trocknung und durch Lufttrocknung waren keine deutlichen Verluste an Riboflavin und Vitamin B_{12} aufgetreten. Auch war kein Verlust an Nikotinsäure in den Sardinenmehlen zu erkennen, die in einer Lufttrocknungsanlage oder bei indirekter Feuer Trocknung hergestellt wurden. Dagegen war der Verlust an Nikotinsäure bei direkter Feuer Trocknung groß. Die beiden Autoren gelangten zu folgenden Analysenergebnissen:

Zusammensetzung von Preßkuchen und der betreffenden Mehle in den verschiedenen Typen von (13)

Trocknungsanlagen der Proben

Anlagentyp	Analysiertes Material	Zusammensetzung		Vitamine in der wasser- und fettfreien Substanz		
		Wasser %	Fett %	Riboflavin mg pro g	Nikotinsäure mg pro g	B 12 mg pro g
Direkte Feuer- trocknung	Preßkuchen	56,5	5,55	4,7	90	0,33
	Mehl	8,4	8,57	4,5	66	0,29
Indirekte Feuer- trocknung (121,0° C)	Preßkuchen	53,6	4,80	3,8	82	0,23
	Mehl	7,5	7,85	3,8	80	0,24
Lufttrocknung (79,0° C)	Preßkuchen	49,5	4,11	2,8	39	0,18
	Mehl	13,3	6,96	2,6	42	0,22

Nach Breirem (5) ist Heringsmehl eine gute Quelle für Vitamine der B-Gruppe und Vitamin D. Es enthält kein Vitamin A und wenig von den Vitaminen E und B₁. Die anderen B-Vitamine sind reichlich vorhanden.

Über den Nährwert von Fischmehlen und den Einfluß von Hitze bei der Verarbeitung berichtete Tarr (26):

Fischmehle wurden aus ganzem Heringspreßkuchen zu verschiedenen Jahreszeiten hergestellt. Das Fischmehl wurde entweder bei niedrigen Temperaturen (37 - 43° C) in einem Luftstrom oder im üblichen Feuer Trockner getrocknet, bei dem die Temperaturen sehr hoch sind.

Teile des mit niedrigen Temperaturen behandelten Fischmehles wurden 30, 60 oder 180 Minuten lang in einer rotierenden Trommel auf 149° C erhitzt. Diese Heringsmehle wurden in verschiedenen Versuchen an Küken als hauptsächliches Eiweißfutter in Rationen verfüttert, die zwischen 17 und 21 % Protein enthielten. Die Wachstumsrate der Küken, deren Futter feuergetrocknetes Fischmehl enthielt, war erheblich niedriger als die Wachstumsrate derjenigen Küken, in deren Rationen luftstrom-getrocknetes Fischmehl enthalten war. Wurden den Rationen mit feuergetrocknetem Fischmehl einige Vitamine der B-Gruppe zugesetzt, so war der Nährwert dieser Mehle genau so groß, wie der bei niedrigen Temperaturen getrockneten Fischmehle. Die Versuche weisen darauf hin, daß der niedrigere biologische Wert der feuergetrockneten Fischmehle auf einen Mangel an Folsäure zurückzuführen war, und daß ebenfalls unzureichende Mengen von Thiamin, Biotin oder Inositol den biologischen Wert vermindert haben mögen.

Auch über den Einfluß der Hitze auf die essentiellen Aminosäuren im Fischmehl wird berichtet (26). Wurde das Heringsmehl 180 Minuten lang auf 149° C erhitzt, so wurde der Nährwert sehr stark herabgemindert und nur Zusätze von Lysin konnten diese Wertminderung beheben. Der Nährwert der im Februar hergestellten im Luftstrom getrockneten Heringsmehle wurde durch 3-stündiges Erhitzen mehr beeinträchtigt als der Nährwert der im November hergestellten Mehle. Sonst wurden keine jahreszeitlichen Unterschiede festgestellt.

Die essentiellen Aminosäuren im Fischmehl wurden weder durch die übliche Feuer Trocknung noch durch Erhitzen im Luftstrom bei 149° C (30 oder 60 Minuten lang) beeinflusst, wie durch vergleichende mikrobiologische Tests von chemischen und enzymatischen Hydrolysaten festgestellt wurde. Wurden die Mehle 3 Stunden lang erhitzt, so wurden alle essentiellen Aminosäuren beeinträchtigt; Tryptophan, Methionin, Lysin, Threonin und Valin wurden stärker

in Mitleidenschaft gezogen bei im Februar als bei im November hergestellten Mehlen. Da der Desoxypentosenukleinsäuregehalt und der Gesamtgehalt an Pentose bei den Februararmehlen größer war als bei den Novembermehlen, nahm man an, daß die Maillardreaktion zwischen freigewordenem Pentosezucker und den Aminosäuren diesen Unterschied bewirkt hat. Ranke (21) stellte durch papierchromatographische Untersuchungen fest, daß der Gehalt an bestimmten freien und eiweißgebundenen Aminosäuren im Rohprotein bei den verschiedenen Tierarten unterschiedlich ist. So weist zum Beispiel das Rohprotein von Karpfenmuskulatur einen stärkeren Gehalt an freiem Histidin auf als das von Dorschmuskulatur. Die Verarbeitung der Fische zu Mehlen soll die Garnitur der freien Aminosäuren im Rohprotein merklich beeinflussen.

Fischmehl enthielt größere Mengen an freiem Leucin, Valin, Lysin, Argin, γ - und α -Aminobuttersäure, aber zum Teil erheblich weniger freies Threonin, Cystin und Prolin als frischer Fisch. Es ist seit langem bekannt, daß Fischmehle bisher noch unbekannte Faktoren enthalten, die das Wachstum und die Futterverwertung von wachsendem Geflügel stimulieren. Über die Natur dieser Wirkstoffe ist noch nichts bekannt. Neuerdings berichteten Sullivan (25) und Mitarbeiter, daß diese Faktoren selbst bei längerer Lagerung (18 Monate) und hohen Temperaturen ihre Aktivität nicht verlieren.

C. EIGENE UNTERSUCHUNGEN

Bei den der vorliegenden Arbeit zugrundeliegenden Untersuchungen hinsichtlich der N-haltigen Verbindungen wurden die Konzentrationen von Rohprotein, verdaulichem Rohprotein und Reineiweiß ermittelt. Hierbei wurden folgende Verfahren angewandt:

1. Bestimmung des Rohproteins:

Etwa 2 g der zu untersuchenden Substanz wurden analytisch genau eingewogen und mit einer Spatelspitze Selenreaktionsgemisch und ca. 20 ml konzentrierter Schwefelsäure in einem Kjeldahkolben bis zur völligen Farblosigkeit verbrannt (Veraschung). Die Verbrennungslösung wurde nach Verdünnen mit Wasser in die Pamassapparatur übergeführt. Die Vorlage bestand aus $n/4 \text{ H}_2\text{SO}_4$ mit Tashiro⁺⁾ als Indikatorfarbstoff. Die Verbrennungslösung wurde mit 40 %iger Natronlauge alkalisiert und 25 Min. destilliert. Anschließend wurde die Vorlage mit $n/4 \text{ NaOH}$ zurücktitriert. Aus dem Verbrauch an $n/4 \text{ H}_2\text{SO}_4$ läßt sich der Stickstoffgehalt errechnen (1 ml $n/4 \text{ H}_2\text{SO}_4$ entspricht 3,5 mg N).
Rohproteingehalt = Stickstoffgehalt $\times$ 6,25.

2. Bestimmung des verdaulichen Rohproteins:

Etwa 2 g der zu untersuchenden Substanz (analytisch genau eingewogen) wurden in einer 600 ml-Flasche mit 480 ml Wasser, 1 g Pepsin und 10 ml 25 %iger Salzsäure versetzt und 48 Stunden lang in einen Brutschrank mit einer Temperatur von 37 - 40^o C gestellt. Während dieser Zeit mußte die Flasche mehrmals geschüttelt werden. Nach den ersten 24 Stunden erfolgte die Zugabe weiterer 10 ml 25 %iger Salzsäure, so daß die Lösung nunmehr etwa 1 % Salzsäure enthielt. Dann wurde durch ein aschefreies Filter filtriert und so lange mit heißem Wasser ausgewaschen, bis sich im Filtrat keine Salzsäure mehr nachweisen ließ. Das Filter mit dem Rückstand wurde mit Selenreaktionsgemisch und konzentrierter Schwefelsäure verascht und der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt (siehe oben). Die errechnete Stickstoffmenge $\times$ 6,25 stellte das unverdauliche Roh-

-
- +) Tashiro I. 0,03 %ige Lösung von Methylrot in Wasser
 II. 0,1 %ige Lösung von Methylenblau in
 Athylalkohol (98 %ige)
 III. 100 ml Lösung I + 65 ml Lösung II

protein dar. Das verdauliche Rohprotein ergab sich als Differenz aus Rohprotein und unverdaulichem Rohprotein.

3. Bestimmung des Reineiweißes:

Etwa 4 g Fischmehl (analytisch genau eingewogen) wurden mit 40 ml 10 %iger Trichloressigsäure versetzt, umgeschüttelt und 1/2 Stunde unter häufigem Aufrühren stehen gelassen. Sodann wurde durch ein Kieselgurfilter filtriert. 20 ml des Filtrats wurden mit konzentrierter Schwefelsäure und Selenreaktionsgemisch in einem Kjeldahlkolben verascht. Die Stickstoffbestimmung ergab den mit Trichloressigsäure nicht fällbaren Stickstoff. Der Stickstoffgehalt des Reineiweißes errechnete sich aus Gesamtstickstoff minus dem durch Trichloressigsäure nicht gefällten Stickstoff. Reineiweiß = (Gesamt N - nicht gefälltem N) x 6,25.

4. Ergebnisse der Untersuchungen auf Rohprotein, verd. Rohprotein und Reineiweiß

Fischmehl	<u>Rohprotein in</u> % d. Substanz	<u>Verd. Rohprotein</u> in % d. Rohproteins	<u>Reineiweiß in</u> % d. Substanz	% des Rohprot.
I	55,00	85,1	42,2	76
I'	67,20	70,0	49,90	75
II	62,50	91,5	50,98	82
III	77,50	91,9	75,53	98
IV	55,77	91,5	47,32	85
V	61,70	89,6	55,09	90
VI	64,40	91,5	52,50	82
VII	61,80	90,5	54,52	88
VIII	62,25	85,75	51,55	83
IX	59,70	87,20	47,00	79
X	63,55	86,80	50,37	80

5. Die Leim-Eiweiß-Bestimmung

wurde bei den Untersuchungen folgendermaßen durchgeführt:

a) Leim-Eiweiß-Bestimmung nach Striegel (19):

Reagenzien:

Kochsalz, 5 %ige Weinsäure, konz. H_2SO_4 (s = 1,84) 10 %ige Tanninlösung

Ausführung:

2,5 - 5 g (analytisch genau eingewogen) Fischmehl werden mit 400 ml Wasser unter Zusatz von einer Messerspitze Kochsalz 4 Stunden lang in einem geeigneten Kolben mit aufgesetztem Steigrohr in gleichmäßigem Sieden erhalten. Nach Ablauf dieser Zeit werden 5 ml 5 %ige Weinsäure zugegeben. Danach wird nochmals ca. 5 Min. aufgekocht. Der Kochsalzzusatz erfolgt, um etwa gelöstes Eiweiß immer wieder zu koagulieren und auszufällen und eine Bildung von löslichen Acidalbuminen möglichst vollständig zu verhindern. Es wird dann rasch abgekühlt und das Reaktionsgemisch durch Zusatz von Natronlauge bis auf eine schwache Acidität abgestumpft (pH 6). Man spült bis zur Marke in einen 500 ml-Meßkolben über und filtriert sofort. Das Filtrat soll einen pH-Wert von nahezu 6,0 aufweisen. Von diesem werden 200 ml mit etwas konzentrierter Schwefelsäure und Selenreaktionsgemisch versetzt, eingedampft und der gesamte Stickstoffgehalt nach Kjeldahl bestimmt. Ein weiterer Teil der Lösung, 250 ml, wird im 30 ml-Kolben mit 10 ml 10 %iger Tanninlösung versetzt, zur Marke aufgefüllt, gemischt und nach 12-stündigem Stehen abfiltriert. Im Filtrat, welches die durch Gerbsäure nicht fällbaren stickstoffhaltigen Stoffe enthält, wird der Stickstoffgehalt in 250 ml bestimmt. Man erhält so die in Wasser lösliche gesamte Stickstoffmenge, den durch Tannin fällbaren und den nicht fällbaren Anteil derselben.

Die Differenz zwischen H_2O -löslichem N und dem daraus nicht durch Tannin fällbaren N, multipliziert mit 5,61, wird als Leimeiweiß bezeichnet.

b) Ergebnisse der Leim-Eiweiß-Bestimmung:

Fischmehl	H_2O -lösl. N x 6,25	Tanninfällb. N x 5,61
	in % der Fischmehlsubstanz	
II	25,0	18,2
III	11,4	7,3
IV	20,4	13,5
V	18,6	10,3
VI	20,6	8,8
VII	17,7	8,7
VIII	18,2	11,2
IX	19,9	13,8
X	25,8	19,2

Den ermittelten Ergebnissen entsprechend enthalten die Fischmehle II und X am meisten, das Fischmehl III am wenigsten Gräten (vgl. unten).

6. Chemische Untersuchung reiner Fischgräten

Von reinen Fischgräten (Dorsch) wurden die Gehalte an Rohprotein, verdaulichem Rohprotein, Reineiweiß, H_2O -löslicher N x 6,25 und tanninfällbarer N x 5,61 bestimmt.

Ergebnisse:

<u>Analysen in Fischgräten</u>	
Angaben in % der Trockensubstanz	
Rohprotein	33,5
Verdauliches Rohprotein	35,0
Reinprotein	30,4
Wasserlösl. Stickstoff x 6,25	14,3 (= 42,8 % im Rohprotein)
Tanninfällb. Leimeiweiß x 5,61	10,2 (= 30,5 % " ")

7. Die Indolbestimmung

Wie in der Literaturübersicht näher ausgeführt wurde, kann die Qualität eines Fischmehles für die Fütterung u. a. sowohl von der Aminosäurezusammensetzung als auch vom Frischzustand des Rohproteins abhängen. In den vorliegenden Untersuchungen wurde der Versuch unternommen, das bei der Fäulnis entstehende Indol als Indikator für den Grad der Verdorbenheit heranzuziehen.

a) Indolbestimmungsmethode

A) Die Indolbestimmung nach Fearon (10) beruht auf einer durch Zugabe von Xanthydrol erfolgenden Bildung eines Farbstoffes, der kolorimetrisch bestimmt werden kann.

Reagenzien:

250 mg Xanthydrol wurden in 250 ml Eisessig gelöst.

Farbreaktion:

2 ml der zu untersuchenden Flüssigkeit und 5 ml Xanthydrolreagens wurden 10 Minuten in siedendem Wasserbad erhitzt und dann 2 Minuten unter fließendem Wasser abgekühlt. Die entstandene violette Färbung wurde mit Hilfe des Stufenphotometers in 3 cm Küvetten mit Filter S 55 (wirksamer Filterschwer-

punkt 5500 Å) gemessen. Die Messung erfolgte direkt im Anschluß an die Kühlung.

Die Reaktion ist nach Fearon (10) für Indol spezifisch.

Standard-Indollösungen:

0,125, 0,25, 0,5 und 1,0 mg %. Die Messung im Stufenphotometer erfolgte gegen eine Lösung von 2 Teilen Wasser und 5 Teilen Xanthidolreagens.

Extraktion des Indols aus dem Fischmehl:

In einen Rundkolben, in welchem sich 30 - 40 g des zu untersuchenden Fischmehles und 100 - 200 ml Wasser befanden, wurde Wasserdampf geleitet, der die in dem Rundkolben befindliche Aufschwemmung bis nahezu zum Sieden erhitzte. Der hieraus entweichende Wasserdampf, der das Indol enthielt, wurde durch einen Kühler geleitet. 100 ml Destillat wurden in einem Meßkolben aufgefangen.

b) Ergebnisse der Indol-Untersuchungen:

Bei den angestellten Untersuchungen an 10 Fischmehlen konnte kein Indol festgestellt werden. Es wurden von jedem Fischmehl 2 Proben untersucht. 2 Fischmehle (I und VIII) wurden einem Fäulnisprozeß ausgesetzt, indem sie mit Wasser ($\sim 50\%$ H_2O) zu einem Brei verrührt und für 2 bzw. 3 Wochen bei gelegentlicher Wasserergänzung in einen Brutschrank mit einer Temperatur von $37^{\circ}C$ gestellt wurden. Das so entstandene Fischmehl I' enthielt 6,2 mg%, das Fischmehl VIII' 10,4 mg % Indol in der Trockensubstanz.

Es wurde festgestellt, daß ein verdorbenes Produkt früher durch Geruchsabweichung als durch die beschriebene Untersuchungsmethode erkannt werden kann.

8. Bestimmung des Wassergehaltes:

3 - 5 g der Probe (analytisch genau eingewogen) wurden in einem mit Deckel verschließbaren, gewogenen Wägegläschen über Nacht (ca. 12 Stunden) bei einer Temperatur von $105^{\circ}C$ getrocknet und anschließend zum Abkühlen in einen Exsikkator gestellt. Aus dem Gewichtsverlust ist der Wassergehalt zu errechnen.

Ermittelte Ergebnisse:

Fischmehl	Wassergehalt in %
I	6,7
II	7,9
III	10,25
IV	7,9
V	8,75
VI	8,25
VII	8,20
VIII	11,6
IX	6,5
X	11,5

Die Fischmehle III, VIII und X liegen also nahe der von Bollmann (4) angegebenen Beanstandungsgrenze.

9. Bestimmung des Fettgehaltes

Das Fett wurde aus den Fischmehlen in der Soxhletapparatur während einer Zeitdauer von 8 Stunden mit Hilfe von trockenem Diäthyläther extrahiert. Dabei ergaben sich folgende Fettgehalte (Angaben in % der Fischmehls- substanz):

Fischmehl	I (Heringsmehl)	10,25
"	II	2,88
"	III (Dorschmehl)	0,52
"	IV (Heringsmehl)	7,15
"	V	10,23
"	VI	6,20
"	VII	10,00
"	VIII	11,40
"	IX	7,70
"	X	4,94

Der Fettgehalt schwankt bei den untersuchten Erzeugnissen zwischen 0,52 % und 11,40 %.

Die Fischmehle I und IV wurden als Heringsmehle bezeichnet, ihre Fettgehalte liegen unter der von Kummer und von Pohlheim (15) angegebenen Beanstandungsgrenze von 12 % Fett. Das Gleiche gilt für das Dorschmehl (Fischmehl III) mit seinem Fettgehalt von 0,52 %. Von den als "Fischmehl"

deklarierten Produkten liegen die Mehle Nr. V, VII und VIII erheblich über der Beanstandungsgrenze von 8 % Fett.

10. Bestimmung des Aschegehaltes

5 - 10 g Fischmehl (analytisch genau eingewogen) wurden in einen gewogenen Veraschungstiegel gegeben und 5 - 10 Stunden in einen Muffelofen mit einer Temperatur von ca. 600°C gestellt. Die Veraschung wurde solange fortgesetzt, bis die Substanz gleichmäßig hellgrau geworden ist. Dann wurde in einem Exsikkator abgekühlt. Der Rückstand im Veraschungstiegel stellt die Rohasche dar und wird gewogen.

Ergebnisse:

Fischmehl	Aschegehalt in % der Fischmehlsubstanz
I	18,50
II	23,95
III	8,92
IV	23,75
V	14,92
VI	16,10
VII	15,13
VIII	20,45
IX	21,35
X	20,50

11. Bestimmung des Phosphorsäuregehaltes

a) Phosphorbestimmung nach v. Lorenz (27)

Die Phosphorsäure wird in einem aliquoten Teil einer salpetersauren, durch Veraschung mit konz. HNO_3 entstandenen Lösung mit Ammoniummolybdatlösung, welche Ammoniumsulfat enthält, als gelbes Ammoniumphosphormolybdat gefällt. Der Niederschlag wird mit Aceton ausgewaschen, im Vakuum getrocknet und gewogen.

Um einen Niederschlag von konstanter Zusammensetzung zu erhalten, ist es notwendig, daß

1. die Phosphat enthaltende Lösung 50 ml beträgt und diese
2. nicht mehr als 50 mg P_2O_5 ,
3. 0,8 - 1,5 ml freie konz. H_2SO_4 vom spez. Gewicht 1,84 und

4. 10 - 20 g freie Salpetersäure (entsprechend rund 25 - 50 ml Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,20) enthält,
5. zu dem gegebenen Volumen (50 ml) der heißen Analysenlösung ein gleiches Volumen Sulfatmolybdänlösung (50 ml) hinzugesetzt wird.

Lösungen:

Schwefelsäurehaltige Salpetersäure: Man gießt 30 ml H_2SO_4 (D=1,84) zu
1 Liter HNO_3 (D=1,2) und mischt gut durch.

Sulfatmolybdänreagens: In eine 5 l fassende Flasche mit angebrachter Markierung werden 250 g Ammoniumsulfat und 2250 ml HNO_3 (D=1,4) gegeben. Dann wird kräftig umgeschüttelt. Ferner werden in einer Porzellanschale 750 g gepulvertes Ammoniummolybdat mit 2 l siedend heißem Aqua dest. übergossen und bis zur Lösung umgerührt. Ist die Lösung trübe, so muß filtriert werden, bleibt aber ein größerer unlöslicher Rückstand, so ist das verwendete Ammoniummolybdat für diesen Zweck nicht brauchbar. Diese Lösung soll auf Zimmertemperatur erkalten und dann in dünnem Strahl in die ammoniumsulfathaltige HNO_3 gegossen werden. Nach dem Erkalten wird bis zur Marke (5 l) mit H_2O aufgefüllt, gemischt, nach etwa 2 Tagen filtriert und das fertige Reagens in einer Flasche aus braunem Glas mit eingeschliffenem Glasstopfen an einem dunklen und kühlen Ort aufgehoben.

2 %ige Ammoniumnitrat-

lösung: Falls diese Lösung nicht sauer reagiert, werden ein paar Tropfen HNO_3 bis zur ganz schwach sauren Reaktion hinzugesetzt.

Aceton:

Verwendet wird Aceton purissimum des Handels, welches in braunen Flaschen aufzubewahren ist. Für den vorliegenden Zweck brauchbares Aceton muß sich mit dem gleichen Volumen Wasser klarmischen, neutral reagieren, keine über 60°C siedenden Anteile enthalten und frei von Wasser und Ammoniak sein.

Aufschluß nach Kjeldahl:

5 g Substanz werden analytisch genau eingewogen und 0,5 - 1 g Kupfervitriol, 5 - 10 g Kaliumsulfat und 30 ml konzentrierte Schwefelsäure hinzugegeben. Dann wird bis zum völligen Aufschluß gekocht und anschließend mit Wasser auf 500 ml in einem Meßzylinder aufgefüllt. Von dieser Lösung werden 20 ml in ein 250 ml fassendes Becherglas pipettiert und 30 ml H_2SO_4 -haltige Salpetersäure hinzugefügt. Nun wird diese auf Phosphorsäure zu analysierende Lösung über einem Drahtnetz erhitzt, bis die ersten Kochblasen erscheinen. Nach dem Entfernen von der Feuerstelle werden aus einem Meßzylinder 50 ml Sulfatmolybdänlösung von Zimmertemperatur in die Mitte der Lösung gegossen. Die Lösung wird, mit einem Uhrglas bedeckt, hingestellt, bis sich die Hauptmenge des Niederschlages gesetzt hat. Darnach wird eine halbe Minute lang kräftig umgeschwenkt. Die Lösung bleibt über Nacht stehen (12 - 18 Stunden) und wird dann durch einen gewogenen Filtertiegel (IG4) filtriert. Es wird empfohlen, zuerst 4 c mit 2%iger Ammoniumnitratlösung und dann 3 x mit Aceton nachzuwaschen. Der Tiegel darf dann mit wässriger Lösung nicht mehr benetzt sein und wird in einen Vakuumexsikkator gebracht, der mittels einer Wasserstrahlpumpe bis auf 50 mm Hg evakuiert wird. Nach 30 Minuten wägt man den Tiegel entweder sofort oder läßt ihn bis unmittelbar vor der Wägung im Exsikkator stehen.

Berechnung:

Die gewogene Niederschlagsmenge ist mit dem Faktor 0,01438 für Phosphor zu multiplizieren. Der Prozentgehalt läßt sich dann in bekannter Weise berechnen.

Nach Erfahrungen aus früheren Untersuchungen (15, 16) liegt im Fischmehl nahezu aller Phosphor als Trikalziumphosphat (phosphorsaurer Kalk) vor. Aus diesem Grunde wurden in dieser Arbeit alle P-Werte in $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -Werte umgerechnet.

b) Ergebnisse der Phosphorbestimmungen (Angaben in % der originären Fischmehlsubstanz

Fischmehl	P	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
I	3,25	16,25
II	3,99	20,00
III	1,59	8,02
IV	4,59	23,00
V	2,24	11,20
VI	1,85	9,27
VII	2,59	12,95
VIII	3,42	17,10
IX	3,80	19,05
X	3,82	19,12

C. Aschegehalt, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -Anteil und Restmineralstoffe
(Angaben in % der originären Fischmehlsubstanz):

Fischmehl	Asche	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Restmineralstoffe
I	nicht bestimmt	16,25	nicht bestimmt
II	23,95	20,00	3,95
III	8,92	8,02	0,90
IV	23,75	23,00	0,75
V	14,92	11,20	3,72
VI	16,10	9,27	6,83
VII	15,13	12,95	2,18
VIII	20,45	17,10	3,35
IX	21,35	19,05	2,30
X	20,50	19,12	1,38

12. Asche- und Phosphorbestimmungen in Gräten und Fischmuskeln

Zur Überprüfung der Annahme, daß aus dem Asche- bzw. Phosphorgehalt eines Fischmehles Rückschlüsse auf den Grätenanteil gezogen werden können, wurden Gräten und Fischmuskeln sowohl für sich als auch in einer Mischung auf ihren Asche- bzw. Phosphorgehalt analysiert. (Angaben in % der Trockensubstanz):

	Aschegehalt	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -Gehalt
Gräten	55,70	54,50
Fischmuskel	5,15	3,40
Mischung (50 % Gräten- und 50 % Fischmuskelrockensubstanz)	30,43	28,95

13. Zusammenfassende Darstellung der eigenen Ergebnisse

Zusammenfassende Darstellung der eigenen Ergebnisse

Fischmehl	Rohprotein	Verd. Rohprotein in % des Rohproteins	Reineiweiß	Rohfett
1	55,0	85,1	42,0	10,3
1 ^{+, +)}	67,2	70,0	49,9	8,1
2	62,5	91,5	51,0	2,9
3	77,5	91,9	75,5	0,5
4	55,8	91,5	47,3	7,2
5	61,7	89,6	55,1	10,2
6	64,4	91,5	52,5	6,2
7	61,8	90,5	54,5	10,0
8	62,3	85,8	51,6	11,4
9	59,7	87,2	47,0	7,7
10	63,6	86,8	50,4	4,9
Fischgräten ^{+))}	33,5	95,0	30,4	
Fischmuskel ^{+))}	nicht	bestimmt	-----	

+) Alle Angaben in Prozent der Trockensubstanz

Die verdorbenen Fischmehle 1' sowie 8' (8' in der Tabelle nicht aufgeführt) hatten e

e (Angaben in % der originären Fischmehlsubstanzen)

P	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Asche	Trockensubstanz	$\text{H}_2\text{O-lösl. N}$ $\times 6,25$	Gerbsäure- fällb. N $\times 5,61$
3,3	16,3	18,5	93,3	nicht be- stimmt	nicht be- stimmt
nicht be- stimmt	nicht be- stimmt	nicht be- stimmt	100,0	nicht be- stimmt	nicht be- stimmt
4,0	20,0	23,9	92,1	25,0	18,2
1,6	8,0	8,9	89,8	11,4	7,3
4,6	23,0	23,8	92,1	20,4	13,5
2,2	11,2	14,9	91,3	18,6	10,3
1,9	9,3	16,1	91,8	20,6	8,8
2,6	13,0	15,1	91,8	17,7	8,7
3,4	17,1	20,5	88,4	18,2	11,2
3,8	19,1	21,4	93,5	19,9	13,8
3,8	19,1	20,5	88,5	25,8	19,2
10,7	54,5	55,7	100,0	13,0	10,2
0,7	3,4	5,2	100,0	nicht be- stimmt	

nen Indolgehalt von 6,2 mg % bzw. 10,4 mg % Indol in der Trockensubstanz.

D. DISKUSSION

Die untersuchten Fischmehle waren Proben, die aus dem Handel gezogen wurden.

1. Fischmehle werden in der Tierernährung in erster Linie wegen ihres hohen qualitativ hochwertigen Rohproteingehaltes verwendet. Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Versuche erstreckten sich daher zum großen Teil auf die Untersuchung der Rohproteinfraktionen.

Nach den Angaben der Literatur sollen die Rohproteingehalte in Fischmehlen folgende sein:

Dorschmehl mindestens	60 %	durchschnittlich	62,9 %
Fischmehl	"	55 %, "	57,7 %
Heringsmehl	"	55 %, "	60,4 %

Die Verdaulichkeit des Rohproteins wird von verschiedenen Autoren zwischen 88 % und 95 % angegeben.

Die beiden untersuchten Heringsmehle (Fischmehle I und IV) wiesen zwar mit 55,0 % bzw. 55,8 % den geforderten Mindestgehalt an Rohprotein auf, lagen aber unter dem Durchschnitt. Demgegenüber hat das Dorschmehl (Fischmehl III) mit 77,5 % einen weit über dem Durchschnitt liegenden Rohproteingehalt. Die anderen untersuchten Fischmehle entsprachen in ihren Rohproteingehalten den Durchschnittsangaben der Literatur. Beachtlich ist, daß durch den Fäulnisprozeß beim Fischmehl I (Fischmehl I') eine Erhöhung des Rohproteingehaltes in der Trockensubstanz von 58,3 % auf 67,2 %, jedoch eine Senkung der Verdaulichkeit des Rohproteins von 81,1 % auf 70,0 % eingetreten ist. Diese Erscheinung kann nur dadurch erklärt werden, daß während des Fäulnisprozesses Kohlehydrate und Fette verbraucht wurden und ein starkes Bakterienwachstum stattfand. Dabei wurde offenbar ein großer Teil des verdaulichen Proteins in andere nicht verdauliche N-Verbindungen ab- oder umgebaut.

Die Verdaulichkeit des Rohproteins bei den untersuchten Proben entsprach mit Ausnahme des verdorbenen Fischmehls I' etwa den Angaben der Literatur und lag zwischen 85 % und 92 %.

Bei der Reineiweißbestimmung ergaben sich Werte von 42 % bis 75 % in der Fischmehlsubstanzen. Das entsprach einem Gehalt von Reineiweiß im Gesamt-Rohprotein von 76 % bis 98 % (durchschnittlich 84,3 %). Sehr niedrig war der

Reineiweißanteil in einem Heringsmehl (Fischmehl I) mit nur 76 %. Im Gegensatz dazu hatte das Dorschmehl (Fischmehl III) 98 % Reineiweiß im Gesamt-Rohprotein.

2. Wie schon im Literaturteil der vorliegenden Arbeit erwähnt wurde, ist u. a. die Qualität des Fischmehl-Rohproteins stark abhängig von dem Anteil an Leim-Eiweiß (= Tanninfällbarer Stickstoff x 5,61). Ein hoher Leimeiweiß-Gehalt (geringerer Fischmuskel-Eiweiß-Gehalt) bedingt ein für die Fütterung geringerwertiges Rohprotein und umgekehrt. Eine Erhöhung des Leim-Eiweiß-Anteils erfolgt dann, wenn ein höherer Grätenanteil im Fischmehl vorliegt. Gleichzeitig ist damit der Asche-Gehalt und der Phosphorgehalt (Tricalciumphosphat-Gehalt) erhöht (siehe unten).

Die Leimeiweiß-Bestimmungen in den einzelnen Fischmehlen ergaben sehr unterschiedliche Werte. Während das Dorschmehl (Fischmehl III) nur 7,3 % Leimeiweiß enthielt (= 9,4 % des Rohproteins), wurde bei dem sehr grätenreichen Fischmehl X ein Gehalt von 19,2 % Leim-Eiweiß (= 30,5 % im Rohprotein) gefunden. In Fischgräten sind 10,2 % Leim-Eiweiß enthalten, das entspricht 30,5 % im Rohprotein. Es könnte aus diesen Befunden geschlossen werden, daß das Fischmehl X fast ganz aus Gräten besteht. Da jedoch Bindegewebe ebenfalls leimgebende Substanzen enthält, ist dieser Schluß nicht zwingend. Das Verfahren der Leimeiweiß-Bestimmung in Fischmehlen kann demnach keine genaue Auskunft über den wirklichen Grätengehalt geben.

Es konnte keine Korrelation des wasserlöslichen Stickstoffs x 6,25 zu anderen Rohproteinfraktionen aufgefunden werden.

3. Analysen von reinen getrockneten Fischgräten (Dorsch) ergaben einen Rohproteingehalt von 33,5 % bei einer sehr hohen Verdaulichkeit von 85 %. Etwa ein Drittel des gesamten Rohproteinanteils bestand aus Leim-Eiweiß.

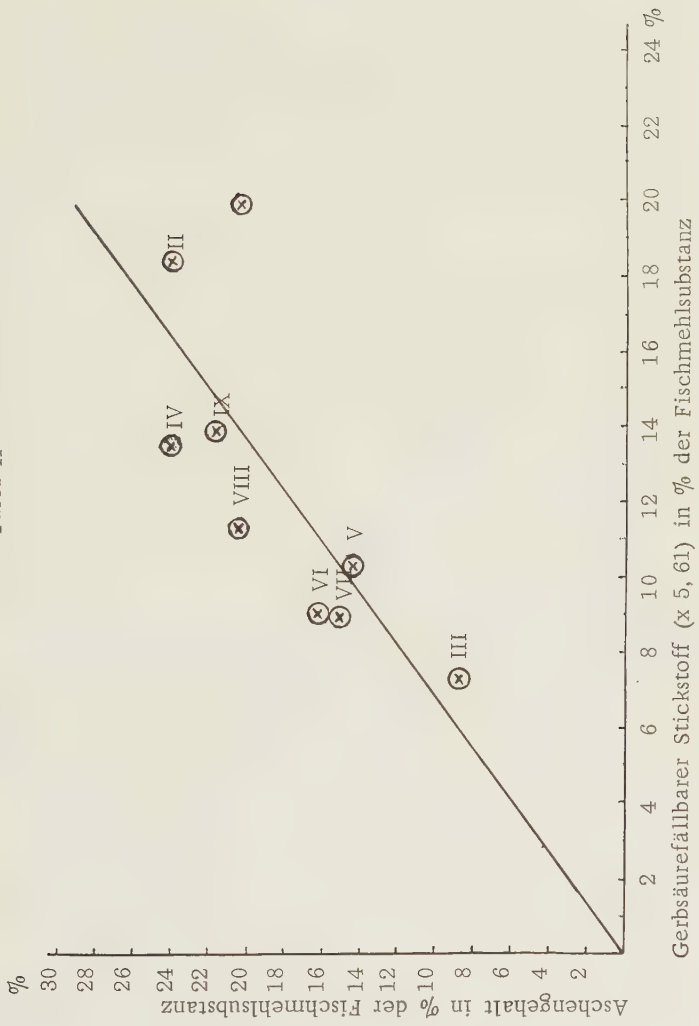
4. Der Versuch, den Grad der Verderbnis von Fischmehlen durch Bestimmung des Indolgehaltes als Indikator festzustellen, gelang nicht. In den geprüften Fischmehlen konnte kein Indol gefunden werden.

Zwei verdorbene Produkte, die aus zwei der 10 Fischmehle hergestellt wurden, enthielten 6,2 mg % bzw. 10,4 mg % Indol in der Trockensubstanz. Geruchsabweichungen gestatten aber weit früher die Erkennung verdorbener Produkte als die in der vorliegenden Arbeit verwendete Indolbestimmungsmethode nach Fearon (10). Die Zersetzung der Stickstoffverbindungen im Fischmehl wird begünstigt durch einen hohen Wassergehalt, der 12 % nicht übersteigen sollte.

5. Ein hoher Fettgehalt im Fischmehl ist wegen der Neigung zur Verderblich-

Abhängigkeit des Aschegehalts in der Fischmehlsubstanz
vom gerbsäurefällbaren Stickstoff (x 5, 61)

Tafel II



Abhängigkeit des Aschegehalts in der Fischmehlsubstanz
vom Tricalciumphosphatgehalt

Tafel III



keit und dem ungünstigen Einfluß auf die Qualität der tierischen Produkte unerwünscht.

Nach den Angaben in der Literatur soll der Fettgehalt bei Dorschmehl 3 %, bei Fischmehl 8 % und bei Heringsmehl 12 % nicht wesentlich überschreiten. Bei 3 untersuchten Fischmehlen war der Fettgehalt sehr hoch (10 - 11 %), während die Fettgehalte der Heringsmehle und des Dorschmehles unterhalb der angegebenen Grenzwerte lagen.

Ob die Fettqualität vom Gehalt an freien Fettsäuren abhängt, ist noch nicht geklärt. Normalerweise werden 5 % und nach fortgeschrittener Zersetzung bis zu 40 % des Fettes als freie Fettsäuren gefunden.

6. Besonderes Gewicht wurde bei den vorliegenden Untersuchungen auf die Bestimmung der Asche- und Phosphorkonzentrationen gelegt. Wie wiederholt ausgeführt wurde, ist ein hoher Gehalt an Gräten im Fischmehl unerwünscht. Daher wurden auch vom Gesetzgeber Höchstgehalte für Dorschmehl (20 %), Fischmehl (16 %) und Heringsmehl (12 %) für den hauptsächlichen Bestandteil der Asche (Tricalciumphosphat) festgelegt. Andererseits werden auch Mindestgehalte für phosphorsauren Kalk gefordert (16), da Calcium- und Phosphor essentielle Nahrungsbestandteile für die Tiere darstellen, Tricalciumphosphat also auch ein wertbestimmender Futterinhaltsstoff ist.

Die Untersuchungen an 10 Fischmehlen ergaben Aschegehalte, die zwischen 8,9 % (Dorschmehl) und 24 % lagen. Diese Werte korrelieren in etwa mit den Ergebnissen der Phosphorbestimmungen (berechnet als Tricalciumphosphat) und den Gehalten an Leim-Eiweiß, wie aus den vorstehenden Tafeln II und III (siehe Seite 32 a und 32 b) ersehen werden kann.

Der größte Teil der Fischmehlasche besteht also aus Tricalciumphosphat, wenn man mit Kummer und von Pohlheim (15) annimmt, daß der Phosphor fast vollständig als phosphorsaurer Kalk vorliegt. Es kann also abgesehen von extremen Verfälschungen, z. B. Sandbeimischung, unter Berücksichtigung der Leim-Eiweiß-Bestimmungen von einem hohen Aschegehalt auf einen hohen $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - und damit auf einen hohen Gräten-Gehalt geschlossen werden.

Die Untersuchungen an reinen getrockneten Fischgräten (Dorsch) und Fischfilet bestätigen diese Auffassung. Aus ihnen geht hervor, daß ein Fischmehl mit mehr als 30 % Tricalciumphosphat bzw. Asche zu mehr als zur Hälfte aus Gräten und Fischgerippe besteht. Dieselbe Feststellung wurde schon früher von Kummer und v. Pohlheim (15) getroffen. Unter Zusammen-

ziehung aller geprüften Kriterien für die chemische Ermittlung des Grätenanteils sind die Fischmehle III, V, VI und VII als die an Gräten ärmsten, die Fischmehle II und X als die an Gräten reichsten Produkte anzusehen.

Neben Tricalciumphosphat wird ein von Fischmehl zu Fischmehl stark unterschiedlicher Anteil an anderen Mineralien in der Fischmehlasche gefunden, der hauptsächlich aus Calciumcarbonat, Kochsalz, Sand und evtl. Nitrit (Konservierung des Rohmaterials) besteht.

Bei einer Gesamtbeurteilung auf Grund der chemischen Untersuchung erscheint das Dorschmehl (Fischmehl III) als am wertvollsten. Es enthält 77,5 % Rohprotein, das zu 92 % verdaulich ist, der Reineiweiß-Gehalt beträgt 75,5 %. Der sehr niedrige Fettgehalt bei durchschnittlichem Wassergehalt läßt auf eine gute Lagerungsbeständigkeit schließen. Der Grätenanteil ist extrem gering.

Eine Qualitätsbeurteilung von Fischmehlen auf Grund eines der untersuchten Kriterien allein, erscheint nach den durchgeführten Untersuchungen nicht möglich. Ob eine Qualitätsprüfung an Hand mehrerer der geprüften Kriterien möglich ist, bedarf der Nachuntersuchung mit Hilfe von Tierexperimenten.

E. ZUSAMMENFASSUNG

Nach Besprechung der gesetzlichen Vorschriften über den Handel mit Fischmehlen wurde an Hand der Literatur ein Überblick über einige chemisch feststellbare Inhaltsstoffe in Fischmehlen sowie ihre Bedeutung für die Qualitätsbeurteilung gegeben. Insbesondere wurde dabei auf die Fraktionen des Rohproteins, den Fettgehalt und die Aschekonzentration mit den darin enthaltenen Mineralien eingegangen. Auf die bei der Verderbnis von Fischmehlen auftretenden Ab- und Umbauprodukte wurde eingehend hingewiesen. Die eigenen Untersuchungen an 10 dem Handel entnommenen Fischmehlen ergaben Rohproteingehalte von 55 % bis 77,5 % mit einer Verdaulichkeit von 85 % bis 92 %. Der Reineiweißgehalt betrug 76 % bis 98 % des Rohproteins. Ein hoher Grätenanteil in Fischmehlen ist als Wertminderung anzusehen. Es wurde daher versucht auf Grund von Leim-Eiweiß-Bestimmungen, Asche und Phosphoranalysen, eine Aussage über den Gehalt an Gräten in Fischmehlen zu treffen. Der Leim-Eiweiß-Gehalt war in den untersuchten Fischmehlen sehr unterschiedlich (7,3 % - 18,2 %), stand aber in guter Korrelation zu den Phosphor- und Aschekonzentrationen (1,6 % - 4,6 % bzw. 8,9 % - 23,9 %). Getrocknete Fischgräten und Fischmuskel wurden in die Untersuchungen einbezogen. Für die Ermittlung des Frischezustandes sollte die Indolbestimmung als Indikator herangezogen werden. In keinem der untersuchten Fischmehle konnte Indol nachgewiesen werden. Zwei Fischmehle wurden einem Fäulnisprozeß unterworfen, der zu 6,2 mg bzw. 10,4 mg % Indol in der Trockensubstanz führte. Geruchsabweichungen lassen eher eine Verdorbenheit des Produktes erkennen als die Indolbestimmung. Bestimmungen des Wasser- und Fettgehaltes (6,5 % - 11,6 % bzw. 0,5 % - 11,4 %) in den Fischmehlen ergaben keine Hinweise auf die Qualitätsbeurteilung, wenn man von der bedingten Lagerfähigkeit bei hohem Wasser- und Fettgehalt absieht.

Die ermittelten Resultate wurden kritisch diskutiert und dabei festgestellt, daß keines der untersuchten Kriterien für sich einen Indikator für die Qualitätsbeurteilung darstellen kann. Eine Qualitätsbeurteilung auch auf Grund mehrerer Kriterien bedarf der Nachprüfung durch Tierexperimente.

F. LITERATURVERZEICHNIS

1. Almquist, H.J., Booth, F.E.: "Changes in Fat Extractability and Protein Digestibility Fish - Meal during Storage".
aus "Agricultural and Food Chemistry"
4. Jahrg. Heft 7 (1956)
2. Block, R.J. und
Bolling, D.: "The Amino Acid composition of Proteins
and Foods"
Charles C. Thomas Publ.
Springfield, Illinois, USA (1951)
3. Bock, K.A.: aus "Deutsches Gesundheitswesen"
5, 69 (1950)
4. Bollmann, A.: "Beitrag zur Untersuchung und Beurteilung
von Fischmehlen"
aus "Landwirtschaftliche Forschung"
9, 38 (1956)
5. Breirem, K.: "Norwegisches Heringsmehl"
Sonderdruck der norweg. landw. Hochschule
(1952)
6. Brieger, Kijanizin, Selmi: Über Leichenfäulnis.
zitiert bei Friemann und Overhoff (8)
7. Englert, H.K., Bauer, H.,
Kummer, H.: "Über die Fischmehlkrankheit des Schweines".
Sonderdruck aus dem Tierhygienischen Insti-
tut Freiburg i.Br. und der Bad. Staatl. Landw.
Versuchs- und Forschungsanstalt Augustenberg.
Archiv f. Tierernährung 3, 195 (1952)
8. Friemann, W., Overhoff, W.: "Keratitis als Berufserkrankung in der Öl-
heringsfischerei". Veröffentlichung aus der
Augenlinik der Städt. Krankenanstalten Bre-
men und der Großhandels- und Lagereiberufs-
genossenschaft Bezirksverwaltung V Bremen.
Persönliche Mitteilung ohne Literaturangabe.
9. Gadamer: Über Leichenfäulnis.
zitiert bei Friemann u. Overhoff (8)

10. Gschwilm, H.: "Wirkungsmechanismus des Auromycins in der Ernährung des Schweines, die Phenol und Indolkonzentrationen im Darminhalt und der Indikangehalt im Harn von mit Aurofac gefütterten Schweinen".
Inaugural-Dissertation zur Erlangung der veterinärmedizinischen Doktorwürde der Tierärztl. Fakultät der Ludwig-Maximilians-Universität München (1956)
zitiert Fearon, W.R. Analyste. 69 122 (1944)
11. Isaachsen, H.: "Fische und Fischprodukte als Futter".
aus "Deutsche tierärztliche Wochenschrift" 32, 85 - 90 (1924)
12. Karrick, N.L.: "Literature Review of Factors that may affect processed Feeds Quality".
auf "Commercial Fisheries Review" 17, Heft 6, 23 - 32 (1955)
13. Karrick, N.L.,
Stansby, M.E.: "Vitamin Content of Fishery Byproducts. Part 1 - Effect of Processing Methods on Riboflavin, Nicotinic Acid, and Vitamin B₁₂ Content of Solubles and Meal".
aus "Commercial Fisheries Review" 16, Heft 2, 7 - 10 (1954)
14. Kummer, H.,
v. Polheim, P.: "Fischmehle in der Prüfung:
Über Mängel in der Deklaration beim Handel mit Fischmehlen".
aus "Kraftfutter", 39, 107 - 110 (1956)
15. Kummer, H.,
v. Polheim, P.: "Fischmehle in der Prüfung:
Mängel in der Qualität".
aus "Kraftfutter", 39, 54 - 56 (1956)
16. Kummer, H.,
v. Polheim, P.: "Fischmehle in der Prüfung:
Nährstoff- und Mineralstoffgehalt der Fischmehle des Handels in den Jahren 1949 - 1955".
aus "Kraftfutter", 39, 32 - 35 (1956)
17. Leonhardt, H.: "Ursache und Behandlung einer Fischmehlvergiftung" aus "Tierärztliche Rundschau", 6, 56 - 58, (1951)

18. Mach, F., Claus, G.: "Die Untersuchung der Fischmehle auf wertbestimmende Bestandteile, Reinheit und Frischeszustand".
aus "Landwirtschaftl. Versuchsstat." 115, 135 - 332 (1933)
19. Malkomesius, Ph.E., Nehring, K., Claus, G., Kummer, H.: "Die Untersuchung von Futtermitteln"
Methodenbuch Band III, 2. Aufl.
Neumann-Verlag, Radebeul u. Berlin 1951
20. Markoff, W.N.: "Zentralblatt f. Bakteriologie II"
40, 101 (1939)
21. Ranke, B.: "Über papierchromatographische Untersuchungen des freien und eiweißgebundenen Aminosäurenbestandes bei Krebsen und Fischen".
aus "Archiv für Fischereiwissenschaft" 6. Jahrg. Heft 1 und 2 (1955)
22. Ranke, E.: "Papierelektrophoretische Untersuchungen über Eiweißverderbnis bei Fischen und Krebsen"
aus "Archiv für Fischereiwissenschaft". 6. Jahrg. Heft 3 und 4 (1955)
23. Ranke, E.,
Bramstedt, F.: "Papierelektrophoretische Untersuchungen an Fisch-, Krebs- und Muscheleiweiß"
aus "Archiv für Fischereiwissenschaft" 5. Jahrg. Heft 1 und 2 (1954)
24. Seibold, R.: "Bestimmung kleiner Mengen Nitrit in Fischmehl", aus "Landwirtschaftliche Forschung" 10, 1 (1957)
25. Sullivan, T.W., Bernett, B.D., Bird, H.R.: "Einwirkung von Bearbeitung und Lagerung auf die Aktivität unbekannter Wachstumsfaktoren verschiedener Fischmehle"
aus "Poultry Science", 39, 1033 (1960)
26. Tarr, H.L.A.: "Der Nährwert der Heringsmehle. Der Einfluß der Hitze",
aus "Poultry Science", 33, 242 (1954)

27. Wiessmann, H.,
Nehring, K.: "Agrikulturchemisches Praktikum"
Quantitative Analyse zur Untersuchung von
Dünge- und Futtermitteln, der Milch und des
Bodens. 2. Aufl. 28 - 31 (1951)
Verlag Paul Parey, Berlin
zitiert Lorenz, N.
28. Wirth, D. und
Diernhofer, K.: "Lehrbuch der inneren Krankheiten der Haustiere
einschließlich der Hautkrankheiten sowie der
klinischen Seuchenlehre".
2. Aufl. 671 - 672
Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart (1950)
29. Wundram, G. und
Schönberg, F.: "Tierärztliche Lebensmittelüberwachung"
6. Auflage, 202 - 203 (1953)
Verlag Paul Parey in Berlin und Hamburg
30. Wurst, R.: "Über Ferkelsterben in Schweinezuchtbetrieben
mit Fischmehlfütterung".
zitiert bei Englert, Bauer und Kummer (5)
31. Ohne Verfasserangabe: "Bestimmung von kohlenstoffsaurem Kalk"
Persönliche Mitteilung aus der Staatl. Landw.
Versuchs- und Forschungsanstalt Augustenberg.
Ohne Literaturangabe.
32. Ohne Verfasserangabe: "A Possible Quality Index for Fish Meal".
aus "Commercial Fisheries Review"
18, Heft 4 (1956)

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Professor Dr. Dr. J. Brügge mann für die Überlassung des Themas der Arbeit und die angenehmen Arbeitsbedingungen im Institut, sowie

Herrn Privatdozent Dr. Dr. Kraft Drepper für sein Interesse am Gedeihen der Arbeit und seine stetige Hilfsbereitschaft.

L e b e n s l a u f

Geboren am 10. März 1935 in Ansbach (Mfrk.) als Sohn des Regierungsaurats Hans Döhler und dessen Ehefrau Anna, besuchte ich am Wohnsitz meiner Eltern in Ansbach von 1942 - 1946 die Volksschule. Im September 1946 trat ich an die dortige Oberrealschule für Jungen über, an der ich bis zum Abschluß der Reifeprüfung im Sommer 1954 verblieb. Ende Oktober 1954 schrieb ich mich als Studierender der Tierheilkunde bei der Universität München ein, wo ich im Februar 1956 den 1. Teil der Vorprüfung (Vorphysikum), im Juli 1956 den 2. Teil der Vorprüfung (Physikum) ablegte. Mein Studium beendigte ich nach Bestehen des tierärztlichen Staatsexamens im Sommer 1959 in München.

